



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 41 07 056 A 1

(51) Int. Cl. 5:

B 01 J 31/12

B 01 J 23/36

C 07 C 6/04

C 07 C 67/343

// B01J 21/12,21/02,

C01G 47/00

(21) Aktenzeichen: P 41 07 056.9

(22) Anmeldetag: 6. 3. 91

(43) Offenlegungstag: 10. 9. 92

DE 41 07 056 A 1

(71) Anmelder:

Hüls AG, 4370 Marl, DE

(72) Erfinder:

Warwel, Siegfried, Prof. Dr., 5100 Aachen, DE;
Harperscheid, Manfred, 5190 Stolberg, DE; Jägers,
Hans-Gerd, Dr., 4390 Gladbeck, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Rheniumkatalysatoren für die Metathese von Olefinen und funktionalisierten Olefinen

(57) Rheniumkatalysatoren für die Metathese von Olefinen und funktionalisierten Olefinen.

Wolfram-, Molybdän- und Rheniumoxide sind bekannte Metathesekatalysatoren. Man kann auch CH_3ReO_3 auf einem Träger aus Al_2O_3 oder Alumosilikat mit 87% SiO_2 für die Metathese von Olefinen und funktionalisierten Olefinen verwenden.

Die jetzt entwickelten Rheniumkatalysatoren aus CH_3ReO_3 und einem Alumosilikat mit 20 bis 50% SiO_2 stellen Metathesekatalysatoren mit erheblich verbesserter Aktivität dar.

DE 41 07 056 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte Rheniumkatalysatoren, die eine Kombination von CH_3ReO_3 und Alumosilikat $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ enthalten und die für die Metathese von Olefinen und funktionalisierten Olefinen gut geeignet sind.

Die Metathese von offenkettigen und cyclischen Olefinen wird in der Technik zur Gewinnung spezieller Olefine, Diolefine und ungesättigter Polymerer angewendet, vgl. Warwel, Erdöl-Erdgas-Kohle 103, (1987) 238-45. Von den dabei eingesetzten heterogenen Wolfram-, Molybdän- und Rheniumkatalysatoren zeichnet sich $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ dadurch aus, daß dieser Katalysator bereits bei Raumtemperatur aktiv ist. Auch Olefine mit funktionellen Gruppen können metathetisiert werden. Die Metathese ungesättigter Fettsäuremethylster, die durch Umesterung natürlicher Öle und Fette mit Methanol im großindustriellen Maßstab produziert werden und damit wirtschaftlich zur Verfügung stehen, ist dabei von besonderem Interesse. Durch Metathese dieser Ester eröffnen sich neue einfache Zugänge zu chemisch-technisch wichtigen Zwischenprodukten für die industrielle Herstellung von Tensiden, Kunststoffen, Kunststoffweichmachern, Schmierölen sowie einer ganzen Palette von Feinchemikalien. Allerdings sind für die Ester-Metathese spezielle Katalysatoren notwendig.

Nach Bosma et al., Journal of Organometallic Chemistry 255, (1983) 159-71, kann die Metathese von ungesättigten Estern an einem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, der mit einer zinnorganischen Verbindung der allgemeinen Formel SnR_4 aktiviert ist, durchgeführt werden. Zur Herstellung des Katalysators wird $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit NH_4ReO_4 imprägniert, getrocknet und dann im Luftstrom bei 550°C calciniert. Der unter Inertgas (N_2 , Ar) auf Raumtemperatur abgekühlte $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt wird dann mit einer Zinnalkyllösung versetzt und katalysiert in dieser Form die Ester-Metathese.

In DE-39 40 196 wird die Metathese von Olefinen und funktionalisierten Olefinen an Methylrheniumtrioxid, das auf oxidisches Trägermaterial aufgetragen ist, durchgeführt. Als besonders gut geeignete Trägermaterialien werden dabei jedoch nur $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einem Gewichtsverhältnis von 87 : 13 und SiO_2 -freies Al_2O_3 genannt.

In dieser Patentschrift werden jedoch mit molaren Verhältnissen von Methylrheniumtrioxid: Olefin von meist 1 : 100 hohe Katalysatorkonzentrationen benötigt. Außerdem haben wir gefunden, daß der Umsatz bei hohen Katalysatorbelastungen hier gering ist.

Ein zentrales Problem für die praktische Anwendung der Katalysatoren bei der Metathese funktionalisierter Olefine, insbesondere bei Einsatz ungesättigter Fettsäureester, liegt in den hohen Katalysatorkonzentrationen.

Die bisher vorliegenden Katalysatoren erlauben keine wirtschaftliche Nutzung der Metathese ungesättigter Fettsäureester.

Es stellt sich daher die Aufgabe, wirksame Katalysatoren zu entwickeln, die bereits in geringen Konzentrationen hohe Umsätze und Ausbeuten bei der Metathese auch von Fettsäureestern ermöglichen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Rheniumkatalysatoren gelöst, die Methylrheniumtrioxid CH_3ReO_3 und Alumosilikat $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ aufweisen und die, bezogen auf $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, 20 bis 50 Gew.-% SiO_2 enthalten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die katalytische Wirksamkeit dieses Systems drastisch höher ist als eine Kombination aus CH_3ReO_3 und einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit einem Gewichtsverhältnis von 87 : 13 oder einem SiO_2 -freien Al_2O_3 -Träger.

Zur Herstellung der katalytisch aktiven Verbindung CH_3ReO_3 kann man nach DE-39 40 196 Re_2O_7 mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ umsetzen. Nach Herrmann et al., Angewandte Chemie 100 (1988), 420, kann man dazu auch Re_2O_7 mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ zur Reaktion bringen.

Der Rheniumkatalysator enthält, bezogen auf die Kombination aus CH_3ReO_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% CH_3ReO_3 . Dabei werden Gehalte von 0,5 bis 3 Gew.-% CH_3ReO_3 besonders bevorzugt.

Das auch als Träger fungierende Alumosilikat $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ weist vorzugsweise einen Gehalt von 35 bis 50 Gew.-% SiO_2 auf.

Das Alumosilikat enthält vorzugsweise zusätzlich B_2O_3 als anorganischen Co-Katalysator. Dabei kann der B_2O_3 -Gehalt bis zu 20 Gew.-% betragen, bezogen auf $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Vorzugsweise liegt der Gehalt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%.

Die Herstellung des den anorganischen Co-Katalysator enthaltenden Alumosilikats erfolgt im allgemeinen durch Imprägnierung des Alumosilikats mit Borsäure und anschließendes Trocknen und Erhitzen im Luftstrom bei höheren Temperaturen, z. B. bei 550°C. Das hier verwendete Alumosilikat und das Alumosilikat, das ohne Co-Katalysator verwendet wird, kann als Pulver, Granulat oder Formkörper eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Alumosilikat als Pulver eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Rheniumkatalysatoren bilden sich durch Vermischen einer Lösung von CH_3ReO_3 mit $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ bzw. $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ bei 0 bis 100°C, wobei Temperaturen von 10 bis 30°C bevorzugt werden. Raumtemperatur wird dabei im besonderen bevorzugt. CH_3ReO_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ bzw. $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ können jedoch auch gemeinsam in ein Lösemittel eingebracht werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise flüssige Alkane, Aromaten oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Auch das zu metathetisierende Olefin kann als Lösemittel dienen.

Die Metathesereaktionen selbst werden allgemein bei 0 bis 100°C durchgeführt, wobei Temperaturen von 10 bis 80°C bevorzugt werden. Aus Gründen der Energieersparnis wird Raumtemperatur besonders bevorzugt. Die Metathesereaktionen können als Horno-Metathese und als Co-Metathese (Einsatz zweier unterschiedlicher olefinischer Verbindungen) durchgeführt werden.

Die Olefine können offenkettig oder cyclisch sein. Sie können auch Verzweigungen enthalten. Sie weisen vorzugsweise 3 bis 20 C-Atome auf. Als Beispiele seien Propen, 1-Buten, 2-Methylpent-2-en, Cyclohexen, 1-Octen, 4-Octen, 1-Nonen und 5-Decen genannt.

Funktionalisierte Olefine im Sinne der Erfindung sind ungesättigte Ester, Ether, Halogen- und Stickstoffverbindungen, Aldehyde, Ketone sowie derivatisierte Alkohole und derivatisierte Carbonsäuren. Vorzugsweise

werden ungesättigte Carbonsäureester eingesetzt. Dabei weisen die ungesättigten Carbonsäureester vorzugsweise 6 bis 20 C-Atome auf. Beispiel dafür sind 10-Undecensäureester und Ölsäureester.

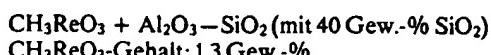
Das molare Verhältnis von CH_3ReO_3 : Oefin bzw. funktionalisiertem Olefin liegt vorzugsweise bei 1 : 200 bis 1 : 10 000.

Bei der Verwendung der erfundungsgemäßen Rheniumkatalysatoren können hohe Katalysatorbelastungen eingestellt und gleichzeitig hohe Umsätze erzielt werden. Es können ohne Zusatz von giftigen Aktivatoren, wie zum Beispiel von Zinnalkylen, sowohl Olefine als auch funktionalisierte Olefine metathetisiert werden. Dabei ist die benötigte Menge an CH_3ReO_3 gering. Bei der Metathese von ungesättigten Carbonsäureestern werden selbst bei molaren Verhältnissen von CH_3ReO_3 : Ester von 1 : 600 noch hohe Umsätze erreicht.

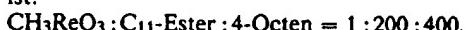
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Dabei werden erfundungsgemäße Beispiele durch Zahlen und Vergleichsbeispiele durch Buchstaben gekennzeichnet:

Beispiel 1

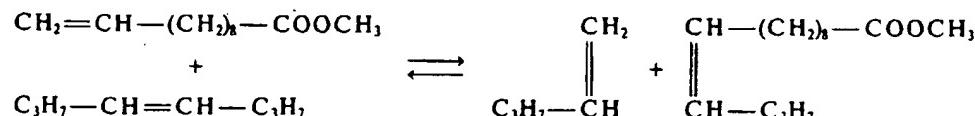
Co-Metathese von 10-Undecensäuremethylester mit 4-Octen
Katalysator:



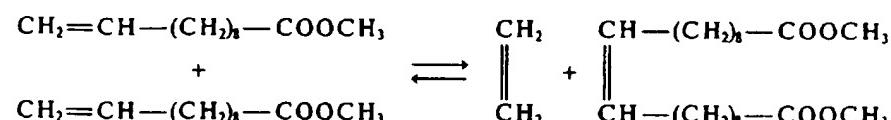
In einem zuvor ausgeheizten und mit Argon gefüllten 50 ml-Schlenkgefäß mit Magnetrührkern werden 2,0 g $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (spez. Oberfläche: 479 m²/g, Korngröße: 8% < 90 µm) vorgelegt und mit 10 ml Chlorbenzol sowie 0,0268 g CH_3ReO_3 (0,108 mmol) versetzt. Zur Katalysatorpräformierung wird diese Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt. Anschließend werden 4,85 g 4-Octen (43,2 mmol) und 4,28 g 10-Undecensäuremethylester (21,6 mmol) zugegeben, wodurch ein molares Verhältnis der einzelnen Komponenten wie folgt gegeben ist:



Nach 2ständigem Rühren bei Raumtemperatur wird mittels einer Spritze eine Probe entnommen und nach Zugabe einiger Tropfen Methanol zur Zerstörung etwaiger Katalysatorreste gaschromatographisch analysiert. Gemäß der Reaktionsgleichung



enthält die Reaktionsmischung neben den Ausgangsverbindungen 1-Penten und 10-Tetradecensäureester. Durch Homo-Metathese von 10-Undecensäuremethylester wird in geringem Maße gemäß



auch der ungesättigte C_{20} -Diester gebildet.

Der Umsatz des eingesetzten 10-Undecensäuremethylesters beträgt 81%. Von den neugebildeten Estern macht der C_{14} -Monoester 86,5 Gew.-% und der C_{20} -Diester 13,5 Gew.-% aus.

Vergleichsbeispiel A

Co-Metathese von 10-Undecensäuremethylester mit 4-Octen
Katalysator: $\text{CH}_3\text{ReO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (mit 87 Gew.-% SiO₂).

Der Versuch aus Beispiel 1 wird wiederholt; jedoch wird an Stelle von $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ mit 40 Gew.-% SiO₂ ein Alumosilikat mit 87 Gew.-% SiO₂ (Präparat Nr. 14-7150 der Fa. Strem Chemicals, USA) eingesetzt. Dieses Alumosilikat wird vor dem Einsatz mit Hilfe einer Kugelmühle vermahlen. Verwendet werden Korngrößen < 10 µm. Der Umsatz des 10-Undecensäuremethylesters sinkt auf 15% ab.

Vergleichsbeispiel B

Co-Metathese von 10-Undecensäuremethylester mit 4-Octen
Katalysator: $\text{CH}_3\text{ReO}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Der Versuch aus Beispiel 1 wird wiederholt. An Stelle von $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ mit 40 Gew.-% SiO₂ wird jedoch ein $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (spez. Oberfläche: 271 m²/g, Korngröße: 90,5% < 90 µm) verwendet. Der Umsatz des 10-Undecensäuremethylesters sinkt auf 6% ab.

Beispiel 2

Darstellung von $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ (mit 40 Gew.-% SiO_2).

In einem 250 ml Einhalskolben werden 1,17 g H_3BO_3 in 150 ml Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 10 g

- 5 Alumosilikat (mit 40 Gew.-% SiO_2), welches zuvor im Luftstrom bei 550°C calciniert wurde, wird das gesamte Gemisch über Nacht unter Rückfluß erhitzt.

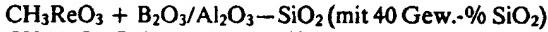
Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Feststoff bei 130°C im Wasserstrahlvakuum vorgetrocknet. Das Pulver wird im Luftstrom auf 550°C erhitzt und 16 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dann läßt man es unter Argon auf Raumtemperatur abkühlen. Es entsteht ein mit B_2O_3 beaufschlagtes Alumosilikat mit einem nominellen B_2O_3 -Gehalt von 6,4 Gew.-%.

- 10

Beispiel 3

Co-Metathese von 10-Undecensäuremethylester mit 4-Octen

- 15 Katalysator:



CH_3ReO_3 -Gehalt: 0,7 Gew.-%

- 20 In einem zuvor ausgeheizten und mit Argon befüllten 50 ml-Schlenkgefäß mit Magnetrührkern werden 1,5 g des in Beispiel 2 dargestellten $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ mit 40 Gew.-% SiO_2 (Alumosilikat: spez. Oberfläche: 479 m²/g, Korngröße: 851% < 90 µm) vorgelegt, und mit 10 ml n-Heptan sowie 0,0100 g CH_3ReO_3 (0,040 mmol) versetzt. Zur Katalysatorpräformierung wird diese Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt. Anschließend werden 5,39 g 4-Octen(48,0 mmol) und 4,76 g 10-Undecensäuremethylester(24,0 mmol) zugegeben, wodurch ein

- 25 molares Verhältnis der einzelnen Komponenten wie folgt gegeben ist:
 $CH_3ReO_3 : C_{11}\text{-Ester} : 4\text{-Octen} = 1 : 600 : 1200$.

Nach 4 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mittels einer Spritze eine Probe entnommen und nach Zugabe einiger Tropfen Methanol zur Zerstörung etwaiger Katalysatorreste gaschromatographisch analysiert.

- 30 Gemäß der in Beispiel 1 aufgeführten Reaktionsgleichungen bilden sich 1-Penten, 10-Tetradecensäuremethylester und in geringerer Menge der C_{20} -Diester. Der Umsatz des eingesetzten 10-Undecensäuremethylesters beträgt 79%. Von den neugebildeten Estern macht der C_{14} -Monoester 83,1 Gew.-% und der C_{20} -Diester 15,1 Gew.-% aus.

Vergleichsbeispiele C und D

- 35 Co-Metathese von 10-Undecensäuremethylester mit 4-Octen
Katalysatoren:



- 40 $CH_3ReO_3 + \gamma-Al_2O_3$ (D)

Der Versuch aus Beispiel 3 wird wiederholt. An Stelle von $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ mit 40 Gew.-% SiO_2 wird jedoch ein Alumosilikat mit 87 Gew.-% SiO_2 (siehe Vergleichsbeispiel A) bzw. ein $\gamma-Al_2O_3$ (siehe Vergleichsbeispiel B) eingesetzt. Bei einem molaren Verhältnis von $CH_3ReO_3 : C_{11}\text{-Ester} = 1 : 600$ betragen die Reaktionsumsätze des 10-Undecensäuremethylesters in beiden Fällen weniger als 5%.

Vergleichsbeispiel E

- Co-Metathese von 10-Undecensäuremethylester mit 4-Octen
50 Katalysator:



CH_3ReO_3 -Gehalt: 0,7 Gew.-%

- 55 Der Versuch aus Beispiel 3 wird mit zwei Änderungen wiederholt:

a) An Stelle von $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ mit 40 Gew.-% SiO_2 wird ein $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ mit 87 Gew.-% SiO_2 verwendet, welches analog zu Beispiel 2 aus H_3BO_3 und Alumosilikat (87% SiO_2 , 13% Al_2O_3 , Präparat-Nr. 14-7150 der Fa. Strem Chemicals) hergestellt wird. Vor der B_2O_3 -Beaufschlagung wird dieses Alumosilikat wie in Vergleichsbeispiel A in einer Kugelmühle vermahlen, wobei nur Korngrößen < 10 µm verwendet werden.

- 60 b) Die Katalysatorbelastung wird von einem molaren Verhältnis von $CH_3ReO_3 : C_{11}\text{-Ester} : 4\text{-Octen}$ von 1 : 600 : 1200 auf ein solches von 1 : 300 : 600 reduziert.

- 65 Im einzelnen wird wie folgt verfahren:

In ein zuvor ausgeheiztes und mit Argon befülltes 50-ml-Schlenkgefäß mit Magnetrührkern werden 2,0 g $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ mit 87 Gew.-% SiO_2 eingefüllt. Dann werden 10 ml n-Heptan sowie 0,0134 g CH_3ReO_3 (0,054 mmol) zugesetzt. Zur Katalysatorpräformierung wird diese Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur

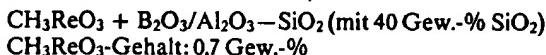
verröhrt. Anschließend werden 3,64 g 4-Octen (32,4 mmol) und 3,21 g 10-Undecensäuremethylester (16,2 mmol) zugegeben, wodurch ein molares Verhältnis der einzelnen Komponenten wie folgt gegeben ist:
 $\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11}\text{-Ester} : 4\text{-Octen} = 1 : 300 : 600$.

Nach 4stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mittels einer Spritze eine Probe entnommen und nach Zugabe einiger Tropfen Methanol zur Zerstörung etwaiger Katalysatorreste gaschromatographisch analysiert.

Gemäß der in Beispiel 1 aufgeführten Reaktionsgleichungen bildet sich 1-Penten, 10-Tetradecensäuremethylester und in geringerer Menge der C₂₀-Diester. Obwohl die Katalysatorbelastung auf die Hälfte reduziert wurde, beträgt der Umsatz des eingesetzten 10-Undecensäuremethylesters C₂₀-Diester. Obwohl die Katalysatorbelastung auf die Hälfte reduziert wurde, beträgt der Umsatz des eingesetzten 10-Undecensäuremethylesters nur 29%. Von den neugebildeten Estern macht der C₁₄-Monoester 84,1 Gew.-% und der C₂₀-Diester 13,7 Gew.-% aus.

Beispiel 4

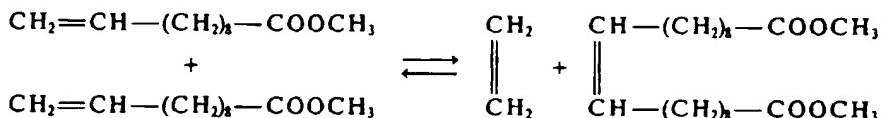
Homo-Metathese von 10-Undecensäuremethylester
Katalysator:



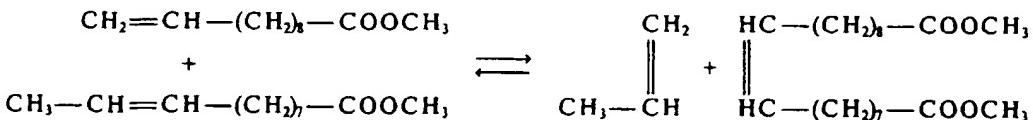
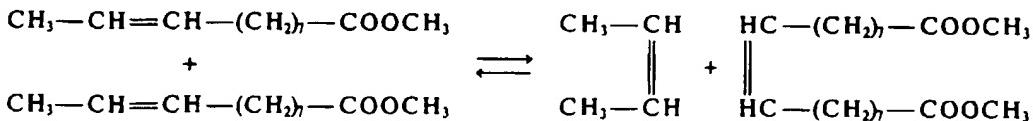
In einem zuvor ausgeheizten und mit Argon gefüllten 50 ml-Schlenkgefäß mit Magnetrührkern werden 1,5 g eines in Beispiel 2 dargestellten B₂O₃/Al₂O₃-SiO₂ mit 40 Gew.-% SiO₂ vorgelegt und mit 10 ml Dodecan sowie 0,0100 g CH₃ReO₃(0,040 mmol) versetzt. Zur Katalysatorpräformierung wird diese Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur verröhrt. Anschließend werden 3,96 g 10-Undecensäuremethylester (20,0 mmol) zugegeben, wodurch ein molares Verhältnis der einzelnen Komponenten wie folgt gegeben ist:
 $\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11}\text{-Ester} = 1 : 500$.

Nach 5stündigem Rühren bei 50°C unter vermindertem Druck (4 hPa) zur Entfernung des gebildeten Ethens wird mittels einer Spritze eine Probe entnommen und nach Zugabe einiger Tropfen Methanol zur Zerstörung etwaiger Katalysatorreste gaschromatographisch analysiert.

Gemäß der Reaktionsgleichung



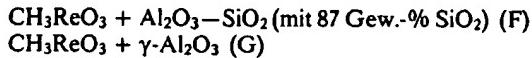
enthält die Reaktionsmischung neben der Ausgangsverbindung 10-Eicosen 1,20-dicarbonsäuredimethylester. Durch Isomerisierung von 10-Undecensäuremethylester zum 9-Undecensäuremethylester und anschließende Metathese werden in geringer Menge gemäß den Gleichungen



9-Octadecen-1,18-dicarbonsäuredimethylester und 9-Nonadecen-1,19-dicarbonsäuredimethylester gebildet. Der Umsatz des eingesetzten 10-Undecensäuremethylesters beträgt 69%. Von den neugebildeten Estern macht der C₂₀-Diester 88,6 Gew.-% aus.

Vergleichsbeispiele F und G

Homo-Metathese von 10-Undecensäuremethylester
Katalysatoren:

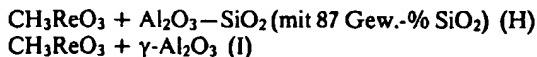


Der Versuch aus Beispiel 4 wird wiederholt. An Stelle von B₂O₃/Al₂O₃-SiO₂ mit 40 Gew.-% SiO₂ wird jedoch ein Alumosilikat mit 87 Gew.-% SiO₂(siehe Vergleichsbeispiel A) bzw. ein γ-Al₂O₃(siehe Vergleichsbeispiel B) eingesetzt. Bei einem molaren Verhältnis von $\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11}\text{-Ester} = 1 : 500$ betragen die Reaktionsum-

sätze des 10-Undecensäuremethylesters in beiden Fällen weniger als 5%.

Vergleichsbeispiele H und I

5 **Homo-Metathese von 10-Undecensäuremethylester**
Katalysator:



10 Der Versuch aus den Vergleichsbeispielen Fund G wird wiederholt. Die Katalysatorbelastung wird jedoch von einem molaren Verhältnis von $\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11}\text{-Ester}$ von 1 : 500 auf ein solches von 1 : 100 reduziert.

In einem zuvor ausgeheizten und mit Argon befüllten 50 ml-Schlenkgefäß mit Magnetührkern werden 3,0 g $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ mit 87 Gew.-% SiO_2 bzw. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vorgelegt und mit 15 ml Dodecan sowie 0,0200 g CH_3ReO_3 (0,080 mmol) versetzt. Zur Katalysatorpräformierung wird diese Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt. Anschließend werden 1,59 g 10-Undecensäuremethylester (8,0 mmol) zugegeben, wodurch ein molares Verhältnis der einzelnen Komponenten wie folgt gegeben ist:
 $\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11}\text{-Ester} = 1 : 100$.

Nach 5stündigem Rühren bei 50°C unter verminderter Druck (4 hPa) zur Entfernung des gebildeten Ethens wird mittels einer Spritze eine Probe entnommen und nach Zugabe einiger Tropfen Methanol zur Zerstörung etwaiger Katalysatorreste gaschromatographisch analysiert.

Gemäß der Reaktionsgleichungen in Beispiel 4 enthält die Reaktionsmischung neben der Ausgangsverbindung als neue Produkte 10-Eicosen-1,20-dicarbonsäuredimethylester und geringere Mengen der ungesättigten C_{18} - und C_{19} -Diester.

25 Im Vergleichsbeispiel H wird ein Reaktionsumsatz des 10-Undecensäuremethylesters von 47% erzielt. Von den neugebildeten Estern macht der C_{20} -Diester 71,1 Gew.-% aus. Im Vergleichsbeispiel 1 wird ein Reaktionsumsatz des 10-Undecensäuremethylesters von 13% erzielt.

Die Beispiele zeigen, daß mit den erfundungsgemäßen Katalysatoren bei hohen Katalysatorbelastungen erheblich höhere Umsätze erzielt werden als mit den Katalysatoren der Vergleichsbeispiele.

30

Patentansprüche

1. Rheniumkatalysatoren, die CH_3ReO_3 und Alumosilikat $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ aufweisen, für die Metathese von Olefinen und funktionalisierten Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 50 Gew.-% SiO_2 , bezogen auf $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, enthalten.
- 35 2. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf CH_3ReO_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, 0,3 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, CH_3ReO_3 enthalten.
3. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 35 bis 50 Gew.-% SiO_2 , bezogen auf $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, aufweisen.
- 40 4. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alumosilikat zusätzlich bis zu 20 Gew.-% B_2O_3 , bezogen auf $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, enthält.
5. Katalysatoren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der B_2O_3 -Gehalt bei 1 bis 10 Gew.-% liegt.
6. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionalisierten Olefine ungesättigte Carbonsäureester sind.

45

50

55

60

65

(19) FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY



GERMAN
PATENT
OFFICE

(12) PATENT SPECIFICATION
(10) DE 41 07 056 A1

(51) Int.Cl.⁵

B 01 J 31/12

B 01 J 23/36

C 07 C 6/04

C 07 C 67/343

//B01J21/12, 21/02,

C01G 47/00

(21) Reference: P 41 07 056.9

(22) Application date: 06 Mar 91

(43) Disclosure date: 10 Sep 92

(71) Applicant:
Hüls AG, 4370 Marl, (DE),

(72) Inventors:

Warwel, Siegfried, Prof. Dr., 5100 Aix-la-Chapelle, DE; Harperscheid, Manfred, 5190 Stolberg, DE; Jägers, Hans Gerd, Dr., 4390 Gladbeck, DE

Request for examination submitted per § 44 PatG

(54) Rhenium catalysts for the metathesis of olefins and functionalized olefins

(57) Rhenium catalysts for the metathesis of olefins and functionalized olefins.

Tungsten, molybdenum and rhenium oxides are known metathesis catalysts. It is also possible to use CH_3ReO_3 on an Al_2O_3 or aluminosilicate support with 87% SiO_2 for the metathesis of olefins and functionalized olefins.

The rhenium catalysts of CH_3ReO_3 and an aluminosilicate with 20-50% SiO_2 developed here represent metathesis catalysts with a considerably improved activity.

Description

The invention concerns improved rhenium catalysts that contain a combination of CH_3ReO_3 and aluminosilicate $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and are well suited for the metathesis of olefins and functionalized olefins.

The metathesis of open-chained and cyclic olefins is used in the technology for the preparation of special olefins, diolefins and unsaturated polymers, cf. Warwel, Erdöl-Erdgas-Kohle 103, 238-245 (1987). Among the heterogeneous tungsten, molybdenum and rhenium catalysts used for this purpose, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ stands out, because this catalyst is active even at room temperature. Olefins with functional groups can also be metathesized. The metathesis of unsaturated fatty acid methyl esters, produced by transesterification of natural oils and fats with methanol on an industrial scale – and hence available economically – is of special interest here. The metathesis of these esters opens up a new, simple access to chemically-industrially important intermediate products for the industrial manufacture of tensides, plastics, plastic softeners, lubricating oils and a whole series of fine chemicals. However, special catalysts are needed for ester metathesis.

According to Bosma et al., Journal of Organometallic Chemistry 255, 159-171 (1983), the metathesis of unsaturated esters can be carried out on $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts activated with an organotin compound of general formula SnR_4 . The catalyst is manufactured by impregnating $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with NH_4ReO_4 , drying and then calcining at 550°C in an air stream. The $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ contact cooled to room temperature under inert gas (N_2 , Ar) is then reacted with a tin-alkyl solution and in this form catalyzes the ester metathesis.

In DE 39 40 196 the metathesis of olefins and functionalized olefins is performed on methyl-rhenium trioxide deposited on an oxidic support material. However, the only support materials mentioned as especially suitable are $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a weight ratio of 87:13 and SiO_2 -free Al_2O_3 .

However, in this patent catalyst concentrations as high as molar ratios of methyl-rhenium trioxide : olefin of usually 1 : 100 are needed. We have also found that the conversion at high catalyst loads is low here.

A central problem with the practical application of the catalysts in the metathesis of functionalized olefins, in particular when unsaturated fatty acid esters are used, lies in the high catalyst concentrations. The catalysts available to date do not permit the economical use of metatheses of unsaturated fatty acid esters.

The task was hence to develop effective catalysts that even at low concentrations make possible high conversions and yields in the metathesis also of fatty acid esters.

According to the invention, the task is accomplished by means of rhenium catalysts that include methyl-rhenium trioxide CH_3ReO_3 and aluminosilicate $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, which relative to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contain 20-50 wt.-% SiO_2 .

It was surprisingly found that the catalytic effectiveness of this system is drastically higher than a combination of CH_3ReO_3 and a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ support with a weight ratio of 87:13, or a SiO_2 -free Al_2O_3 support.

To manufacture a catalytically active CH_3ReO_3 compound, according to DE 39 40 196 Re_2O_7 can be reacted with $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. According to Herrmann et al., Angewandte Chemie 100, 420 (1988), to this end Re_2O_7 can also be reacted with $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$.

Relative to the combination of CH_3ReO_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, the rhenium catalyst preferably contains 0.3-5 wt.-% CH_3ReO_3 . Contents of 0.5-3 wt.-% CH_3ReO_3 are especially preferred.

The aluminosilicate $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ acting as support preferably has a content of 35-50 wt.-% SiO_2 .

In addition, the aluminosilicate preferably contains B_2O_3 as inorganic co-catalyst. The B_2O_3 content can be of up to 20 wt.-%, relative to $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Preferably the content is in the range of 1-10 wt.-%.

The manufacture of the aluminosilicate containing the inorganic co-catalyst is generally accomplished by impregnating the aluminosilicate with boric acid, followed by drying and heating in an air stream to higher temperatures, for instance 550°C. The aluminosilicate used here and the aluminosilicate that is used without co-catalyst can be used as powder, granulate or molded article. The aluminosilicate is preferably used as powder.

The rhenium catalysts according to the invention are formed by mixing a solution of CH_3ReO_3 with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ or $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at 0-100°C, where temperatures of 10-30°C are preferred. Room temperature is especially preferred. However, CH_3ReO_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ or $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ can also be incorporated jointly into a solvent. Some examples of suitable solvents are liquid alkanes, aromatics or halogenated hydrocarbons. The olefin to be metathesized can also be used as solvent.

In general the metathesis reaction itself is performed at 0-100°C, with temperatures of 10-80°C preferred. For energy saving reasons room temperature is especially preferred. The metathesis reactions can be carried out as homo metathesis or co-metathesis (use of two different olefinic compounds).

The olefins can be open chained or cyclic. They can also be branched. They preferably have 3-20 C atoms. We shall mention propene, 1-butene, 2-methyl-2-pentene, cyclohexane, 1-octene, 4-octene, 1-nonene and 5-decene as examples.

Functionalized olefins in the sense of the invention are unsaturated esters, ethers, halogen and nitrogen compounds, aldehydes, ketones and derivatized alcohols and derivatized carboxylic acids. Unsaturated carboxylic acid esters are

2

preferably used. The unsaturated carboxylic acid esters preferably have 6-20 C atoms. Some examples are 10-undecylenic acid esters and oleic acid esters.

The molar ratio of CH_3ReO_3 to olefin or functionalized olefin is preferably of 1:200 to 1:10,000.

When the rhenium catalysts according to the invention are used, high catalyst loadings can be used, simultaneously achieving high conversions. It is possible, without using poisonous activators such as tin-alkyls, to metathesize both olefins and functionalized olefins. The amount of CH_3ReO_3 necessary is small. For the metathesis of unsaturated carboxylic acid esters, even at molar ratios of CH_3ReO_3 :ester of 1:600 high conversions are still obtained.

The invention is further elucidated by means of the examples below. Examples according to the invention are identified with numbers, comparison examples with letters.

Example 1

Co-metathesis of 10-undecylenic acid ester with 4-octene
Catalyst:

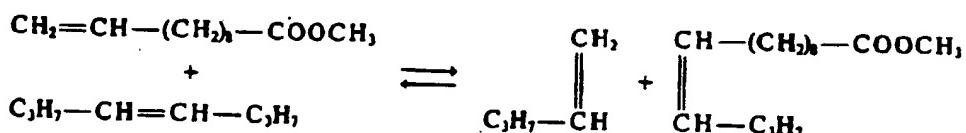
$\text{CH}_3\text{ReO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (with 40 wt.-% SiO_2)
 CH_3ReO_3 content: 1.3 wt.-%

In a preheated 50 ml Schlenk container with a magnetic stirrer and filled with argon are preplaced 2.0 g $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (specific surface: 479 m^2/g , grain size: 8% < 90 μm) and reacted with 10 ml chloro-benzene and 0.0268 g CH_3ReO_3 (0.108 mmol). To perform the catalyst, the mixture is stirred for 1 h at room temperature. Then 4.85 g 4-octene (43.2 mmol) and 4.28 g 10-undecylenic acid methyl ester (21.6 mmol) are added, establishing a molar ratio among the individual components as follows:

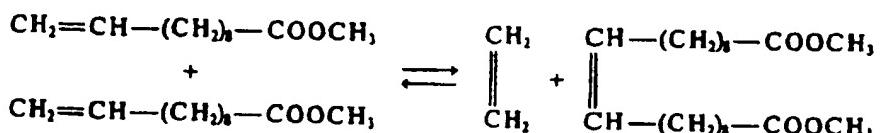
$\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11} \text{ ester} : 4\text{-octene} = 1 : 200 : 400$.

After stirring for 2 h at room temperature, a sample is taken with a syringe and analyzed by gas chromatography, after adding a few drops of methanol to destroy any catalyst rests.

In accordance with the reaction equation



in addition to the starting compounds, the reaction mixture contains 1-pentene and 10-tetradecenoic acid methyl ester. By homo-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester, the unsaturated C₂₀-diester is also formed in small amounts:



The conversion of the 10-undecylenic acid methyl ester used is of 81%. Of the newly formed esters, the C₁₄-monoester amounts to 86.5 wt.-% and the C₂₀-diester, to 13.5 wt.-%.

Comparison example A

Co-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester with 4-octene
Catalyst: CH₃ReO₃ + Al₂O₃-SiO₂ (with 87 wt.-% SiO₂)

The experiment of example 1 is repeated; however, instead of Al₂O₃-SiO₂ with 40 wt.-% SiO₂, an aluminosilicate with 87 wt.-% SiO₂ (preparation No. 14-7150 of the Strem Chemicals company, US) is used. This aluminosilicate is milled in a ball mill prior to use. Grains sizes < 10 µm are used. The conversion of 10-undecylenic acid methyl ester drops to 15%.

Comparison example B

Co-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester with 4-octene
Catalyst: CH₃ReO₃ + γ-Al₂O₃

The experiment of example 1 is repeated; however, instead of Al₂O₃-SiO₂ with 40 wt.-% SiO₂, a γ-Al₂O₃ (specific surface: 271 m²/g, grain size: 90.5% < 90 µm) is used. The conversion of 10-undecylenic acid methyl ester drops to 6%.

Example 2

Preparation of $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ (with 40 wt.-% SiO_2)

In a single-neck 250 ml flask dissolve 1.17 g H_3BO_3 in 150 ml water. After adding 10 g aluminosilicate (with 40 wt.-% SiO_2) previously calcined in an air stream at 550°C, the entire mixture is heated overnight under reflux.

The solvent is then distilled off and the solid is dried at 130°C in a water trap vacuum. The powder is heated in an air stream to 550°C and kept at that temperature for 16 h. It is then allowed to cool to room temperature under argon. An aluminosilicate coated with B_2O_3 is obtained, with a nominal B_2O_3 content of 6.4 wt.-%.

Example 3

Co-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester with 4-octene
Catalyst:

$CH_3ReO_3 + B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ (with 40 wt.-% SiO_2)
 CH_3ReO_3 content: 0.7 wt.-%

In a preheated 50 ml Schlenk container with a magnetic stirrer and filled with argon are preplaced 1.5 g of the $B_2O_3/Al_2O_3-SiO_2$ with 40 wt.-% SiO_2 prepared in Example 2 (aluminosilicate: specific surface: 479 m²/g, grain size: 851% < 90 µm) and reacted with 10 ml n-heptane and 0.0100 g CH_3ReO_3 (0.040 mmol). To perform the catalyst, the mixture is stirred for 1 h at room temperature. Then 5.39 g 4-octene (48.0 mmol) and 4.76 g 10-undecylenic acid methyl ester (24.0 mmol) are added, establishing a molar ratio among the individual components as follows:

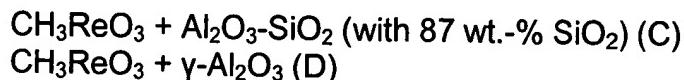
$CH_3ReO_3 : C_{11} \text{ ester} : 4\text{-octene} = 1 : 600 : 1200$.

After stirring for 4 h at room temperature, a sample is taken with a syringe and analyzed by gas chromatography after adding a few drops of methanol to destroy any catalyst rests.

In accordance with the reaction equation listed for Example 1, 1-pentene, 10-tetradecenoic acid methyl ester and a small amount of C_{20} -diester are formed. The conversion of the 10-undecylenic acid methyl ester used is of 79%. Of the newly formed esters, the C_{14} -monoester amounts to 83.1 wt.-% and the C_{20} -diester, to 15.1 wt.-%.

Comparison examples C and D

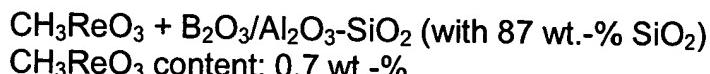
Co-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester with 4-octene
 Catalysts:



The experiment of Example 3 is repeated. However, instead of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with 40 wt.-% SiO_2 an aluminosilicate with 87 wt.-% SiO_2 (see Comparison example A) or a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (see Comparison example B) is used. At a molar ratio of $\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11}\text{-ester} = 1 : 600$ the conversion of the 10-undecylenic acid methyl ester was of less than 5% in both cases.

Comparison example E

Co-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester with 4-octene
 Catalyst:



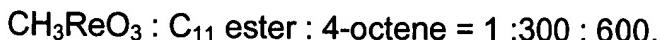
The experiment of Example 3 was repeated, with two modifications:

- a) Instead of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with 40 wt.-% SiO_2 , a $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with 87 wt.-% SiO_2 was used, prepared in analogy to Example 2 from H_3BO_3 and aluminosilicate (87% SiO_2 , 13% Al_2O_3 , preparation No. 14-7150 of the Strem Chemicals company). Before coating it with B_2O_3 , this aluminosilicate is milled in a ball mill as in Comparison example A; only grain sizes < 10 μm are used.
- b) The catalyst loading is reduced from a molar ratio of $\text{CH}_3\text{ReO}_3 : \text{C}_{11}\text{-ester} : 4\text{-octene}$ of 1 : 600 : 1200 to one of 1 : 300 : 600.

In detail the procedure is as follows:

In a preheated 50 ml Schlenk container with a magnetic stirrer and filled with argon are placed 2.0 g of the $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with 87 wt.-% SiO_2 . They are then reacted with 10 ml n-heptane and 0.0134 g CH_3ReO_3 (0.054 mmol). To preform the catalyst, the mixture is stirred for 1 h at room temperature. Then 3.64 g

4-octene (32.4 mmol) and 3.21 g 10-undecylenic acid methyl ester (16.2 mmol) are added, establishing a molar ratio among the individual components as follows:

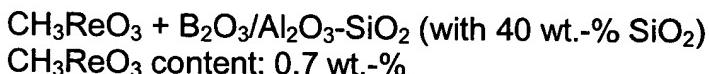


After stirring for 4 h at room temperature, a sample is taken with a syringe and analyzed by gas chromatography after adding a few drops of methanol to destroy any catalyst rests.

In accordance with the reaction equation listed for Example 1, 1-pentene, 10-tetradecenoic acid methyl ester and a small amount of C₂₀-diester are formed. Even though the catalyst loading was reduced to one half, the conversion of the 10-undecylenic acid methyl ester used was of only 29%. Of the newly formed esters, the C₁₄-monoester amounts to 84.1 wt.-% and the C₂₀-diester, to 13.7 wt.-%.

Example 4

Homo-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester
Catalyst:

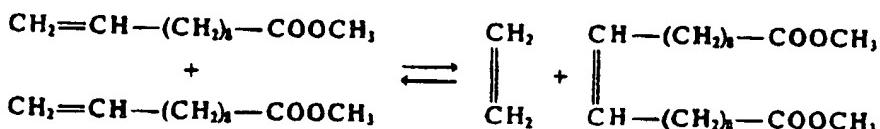


In a preheated 50 ml Schlenk container with a magnetic stirrer and filled with argon are preplaced 1.5 g of the B₂O₃/Al₂O₃-SiO₂ with 40 wt.-% SiO₂ prepared in Example 2 and reacted with 10 ml dodecane and 0.0100 g CH₃ReO₃ (0.040 mmol). To perform the catalyst, the mixture is stirred for 1 h at room temperature. Then 3.96 g 10-undecylenic acid methyl ester (20.0 mmol) are added, establishing a molar ratio among the individual components as follows:

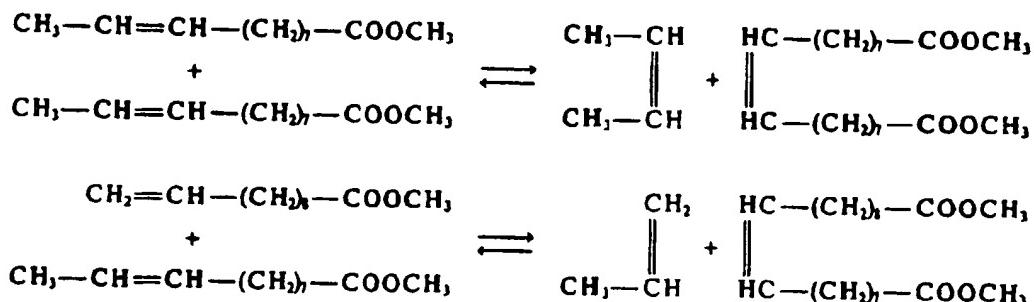


After stirring for 5 h at 50°C and reduced pressure (4 hPa) to remove the ethene formed, a sample is taken with a syringe and analyzed by gas chromatography after adding a few drops of methanol to destroy any catalyst rests.

In accordance with the reaction equation



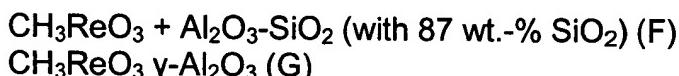
in addition to the starting compounds, the reaction mixture contains 10 eicosene-1,20-dicarboxylic acid dimethyl ester. By isomerization of 10-undecylenic acid methyl ester to 9-undecenoic acid methyl ester and subsequent metathesis, 9-octadecene-1,18-dicarboxylic acid dimethyl ester and 9-nonadecene-1,19-dicarboxylic acid dimethyl esters are formed in small amounts, according to the equations



The conversion of the 10-undecylenic acid methyl ester amounts to 69%. Of the newly formed esters the C₂₀-diester amounts to 88.6%.

Comparison examples F and G

Homo-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester
Catalyst:

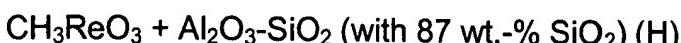


The experiment of Example 4 is repeated. However, instead of B₂O₃/Al₂O₃-SiO₂ with 40 wt.-% SiO₂ an aluminosilicate with 87 wt.-% SiO₂ (see Comparison example A) or a γ-Al₂O₃ (see Comparison example B) is used. At a molar ratio of CH₃ReO₃ : C₁₁-ester = 1 : 500 the conversion of the 10-undecenoic

acid methyl ester was of less than 5% in both cases.

Comparison examples H and I

Homo-metathesis of 10-undecylenic acid methyl ester
Catalyst:



CH_3ReO_3 γ - Al_2O_3 (I)

The experiment of Comparison examples F and G is repeated. However, the catalyst loading is reduced from a molar ratio of CH_3ReO_3 : C_{11} -ester of 1 : 500 to one of 1 : 100.

In a preheated 50 ml Schlenk container with a magnetic stirrer and filled with argon are preplaced 3.0 g Al_2O_3 - SiO_2 or γ - Al_2O_3 and reacted with 15 ml dodecane and 0.0200 g CH_3ReO_3 (0.080 mmol). To perform the catalyst, the mixture is stirred for 1 h at room temperature. Then 1.59 g 10-undecylenic acid methyl ester (8.0 mmol) are added, establishing a molar ratio among the individual components as follows:

CH_3ReO_3 : C_{11} ester = 1 : 100.

After stirring for 5 h at 50°C and reduced pressure (4 hPa) to remove the ethene formed, a sample is taken with a syringe and analyzed by gas chromatography after adding a few drops of methanol to destroy any catalyst rests.

In accordance with the reaction equations in Example 4, in addition to the starting compounds, the reaction mixture contains as new products 10 eicosene-1,20-dicarboxylic acid dimethyl ester and small amounts of unsaturated C_{18} and C_{19} -diesters.

In Comparison example H a reaction conversion rate of the 10-undecylenic acid methyl ester of 47% is attained. Of the newly formed esters, the C_{20} -diester amounts to 71.1 wt.-%. In Comparison example I a conversion rate of 10-undecylenic acid methyl ester of 13% is attained.

The examples show that with the catalysts according to the invention, at high catalyst loadings considerably higher conversions can be attained than with the catalysts of the Comparison examples.

Patent claims

1. Rhenium catalysts that contain CH_3ReO_3 and aluminosilicate Al_2O_3 - SiO_2 for the metathesis of olefins and functionalized olefins, characterized by containing 20-50 wt.-% SiO_2 , relative to Al_2O_3 - SiO_2 .
2. Catalysts according to claim 1, characterized by containing, relative to CH_3ReO_3 and Al_2O_3 - SiO_2 , 0.3-5 wt.-%, preferably 0.5-3 wt.-% CH_3ReO_3 .
3. Catalysts according to claim 1, characterized by containing 35-50 wt.-% SiO_2 , relative to Al_2O_3 - SiO_2 .
4. Catalysts according to claim 1, characterized by the aluminosilicate containing, in addition, up to 20 wt.-% B_2O_3 , relative to B_2O_3 / Al_2O_3 - SiO_2 .

5. Catalysts according to claim 4, **characterized by** the B₂O₃ content being near 1-10 wt.-%.
6. Catalysts according to claim 1, **characterized by** functionalized olefins being unsaturated carboxylic acid esters.